

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-210472

(43)Date of publication of application : 16.09.1987

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 61-052645

(71)Applicant : FUJIKURA KASEI KK

(22)Date of filing : 12.03.1986

(72)Inventor : OTSU AKIRA
NAGASE HIROSHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC POSITIVELY ELECTRIFIABLE TONER

(57)Abstract:

PURPOSE: To stabilize electrifiability characteristics, to reduce change of electrified quantity due to change of circumstances, and to enhance electrophotographic characteristics by combining a polymer specified in composition with a binder specified in composition.

CONSTITUTION: The polymer to be used as the binder is a copolymer obtained by copolymerizing styrene and/or α -methylstyrene with alkyl (meth)acrylate by the normal method, and it has a glass transition point of 50W80° C. For example, the copolymer is obtained by copolymerizing styrene and/or α -methylstyrene with the quaternary salt of dialkylaminoalkyl (meth)acrylate in a weight ratio of 98:2W85:15, preferably, 97:3W87:13 so as to give a weight average molecular weight of 2,000W10,000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-210472

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月16日

G 03 G 9/08

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電子写真用正帯電トナー

⑰ 特 願 昭61-52645

⑱ 出 願 昭61(1986)3月12日

⑮ 発 明 者 大 津 章 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内
⑯ 発 明 者 長 瀬 汎 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号 藤倉化成株式会社内
⑰ 出 願 人 藤倉化成株式会社 東京都板橋区蓮根3丁目25番3号

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用正帯電トナー

2. 特許請求の範囲

(A) スチレン及び/または α -メチルスチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体からなる結着剤、

(B) スチレン及び/または α -メチルスチレンとジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート of 4級アンモニウム塩との共重合比(重量%)が98:2~85:15で、かつ、その重量平均分子量が2000~10000の重合体、を前記結着剤100重量部に対し2~10重量部、

(C) 着色剤及びその他添加剤、

とからなることを特徴とする電子写真用正帯電トナー。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、乾式電子写真法において静電荷潜像を可視像とする際に用いる電子写真用正帯電トナーに関する。

[従来の技術とその問題点]

乾式電子写真法において、静電荷潜像を可視像とする際に用いられるトナーは、一般に熱可塑性樹脂、着色剤、電荷制御剤、場合によっては磁性粉体、その他添加剤を予備混合後、熔融混練、粉碎、分級の工程を経て、所望の粒子径を有する着色粒子(以下、トナー粒子と称する)として製造されている。これらトナー粒子のうち、該粒子中に磁性粉体を含まないトナー粒子は、二成分系トナーと称され、別に準備された磁性粉体と混合攪拌されることによってトナー粒子表面に、一定量の正または負の電荷が蓄積され、この帯電粒子が静電荷潜像の現像に供される。また、磁性粉体をトナー粒子内に混合分散したトナー粒子の場合は、一成分系トナーと称され、トナー粒子相互間あるいはトナー粒子とスリーブ間等との摩擦によってトナー粒子表面に正または負の電荷を蓄積し、上

記二成分系トナーと同様に、静電荷潜像の現像に供される。

摩擦帯電によって、トナー粒子表面に蓄積される電荷は、静電荷潜像の形成に用いられる光導電性感光体の種類によって正または負のいずれかの電荷とする必要があり、またその時の帯電量は静電荷潜像をより正確に可視像化し得るような量とする必要がある。このため電荷制御剤ないしは導電物質を結着剤中に混合分散し、トナー粒子表面の電荷および帯電量を制御するのが一般的である。

近年、当業界においては、静電荷潜像形成のための光導電性感光体としてセレン感光体に代えて、無害、低コスト、フリーメンテナンスの特徴を有する有機光導電性感光体（以下、OPC感光体と称する）の使用量が急激に伸びており、このOPC感光体上に形成される静電荷潜像の現像には、良好なる正帯電性トナーが望まれている。また、セレン感光体を用いた場合でも反転現像には正帯電トナーが必要であり、さらにまた、特にカラーコピー化への対応には特定色を有せず、無色透明

で濁り等がなく、任意の色調に着色可能な正帯電性トナーが望まれている。

トナー粒子は、結着剤中に、正電荷制御剤、着色剤、及び必要に応じて磁性粉体、その他添加剤を混合分散することによって製造されており、その際に使用される正電荷制御剤としては、

- ①アジン系のニグロシン、ニグロシン塩基類、ニグロシン誘導体、
- ②ナフテン酸または高級脂肪酸の金属塩類、
- ③アルコキシル化アミン、
- ④ベンジルメチルーヘキシルデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、
- ⑤アルキルアミド、

等が一般的である。

しかしながらこれらの正電荷制御剤は、構造が複雑であると同時に、製造工程、精製工程が複雑であるため、性質が一定でなく、安定性、信頼性に劣るという欠点を有し、例えば、結着剤となる熱可塑性樹脂中に混合分散してトナー粒子を製造

する際の溶融混練、粉碎工程で熱的、機械的影響を受けて分解、変質し、電荷制御性が低下するという欠点があり、このため得られたトナー粒子のトナー特性をいちじるしく低下させるという問題点がある。

また、これらの正電荷制御剤は、結着剤である熱可塑性樹脂との相溶性を有しないため、透明性に乏しく、カラーコピー化に対応させて任意に着色しようとした場合、鮮明な色調のカラーコピーが得られないという大きな問題がある。

さらにまた、これらの正電荷制御剤は結着剤中に、着色剤同様粒子状の分散状態で存在しているが、該電荷制御剤は相溶性が悪く、結着剤に固定される要素を有していないため、トナー粒子製造の際の粉碎工程であるいは、トナー粒子表面に電荷を蓄積する際の複写機内での流動摩擦において、トナー粒子表面層に存在する電荷制御剤の分散粒子に離脱が生じ、帯電量に変化を生じさせ、あるいは、トナー粒子個々の帯電性にバラツキを生じさせる等の欠点がある。特にこれらの欠点は、複

写回数が増大、すなわち流動摩擦の時間が長くなるにつれて増大するので、長期に亘って安定した帯電状態を維持することが困難であるという問題点を有している。かかる問題点を解決するため、上記正電荷制御剤に高級脂肪酸等を反応させることによって結着剤への相溶性を改良する方法が提案ないし実施されているが、未だ満足し得るものがえられていない。

上記正電荷制御剤の相溶性を改良するための他の方法としては、結着剤樹脂骨格中に正電荷性の官能基（アミノ基）を有するビニル重合性モノマーを共重合し、それ自体で正帯電性結着剤とする方法（例えば特開昭54-143647号公報）、または、ジアルキルアミノメタクリルアミドの重合体を4級塩とした正電荷制御剤を用いる方法（例えば特開昭58-162959号公報）等が提案されているが、特開昭54-143647号公報の方法は、正電荷性官能基がアミノ基であるため、酸化による着色及び吸湿による帯電量の変化が生じるという欠点があり、着色するという欠

点は、カラートナー化した場合、鮮明な色調が得られないという問題点となり、帯電量の変化は、高品質、かつ均一なトナー画像が得られないという問題点となる。また、特開昭58-162959号公報の方法は、必ずしも相溶性が充分改善されたとはいえず、結着剤を白濁させるという欠点があり、濁りのない鮮明な色調のカラートナーとなり難いという問題点があるとともに、トナー粒子の耐湿性、帯電安定性に劣るなどの問題点がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は上記事情に基づいてなされたもので、正電荷制御剤の有する問題点、すなわち、安定性に乏しく、結着剤との相溶性に劣るという問題点を解決し、安定した帯電性を有し、さらには正電荷制御性が結着剤中へ無色または淡色透明状態で相溶し得るようにして、カラートナーとしても好適に用いることのできる電子写真用正帯電トナーを提供しようとするものである。

〔問題点を解決するための手段〕

性を付与し、同時に結着剤(A)中に透明ないし淡色透明な状態で相溶するので、カラーコピーにも好適に対応し得るものである。

本発明でいう結着剤(A)とは、スチレン及び/または α -メチルスチレンと、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の1種または2種以上の単量体の混合物)を常法に従って共重合した重合体であって、該重合体のガラス転位温度(T_g)が50~80℃の範囲にある重合体を用いるのが好ましい。またこの重合体には、架橋剤として共重合性不飽和基を分子中に2個以上有するアルキレンジオール、オキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレンジオール等の多価アルコール類のジ(メタ)アクリレー

本発明の電子写真用正帯電トナーは、

(A)スチレン及び/または α -メチルスチレンと、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの共重合体である結着剤(以下、結着剤(A)と称する)、

(B)スチレン及び/または α -メチルスチレンと、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートの4級塩の共重合比(重量%)が98:2~85:15で、かつ、その重量平均分子量(M_w)が2000~10000の重合体(以下、重合体(B)と称する)を、前記結着剤(A)100重量部に対し2~10重量部、及び、

(C)着色剤、その他添加剤

とからなることを特徴とするもので、これによって前記従来の問題点を解決し得たものである。

本発明の電子写真用正帯電トナーは、前記組成の結着剤(A)に前記特定組成の重合体(B)を組合せることからなっており、重合体(B)は結着剤(A)に耐久性、安定性にすぐれた正帯電特

性、ジビニルベンゼン等を用いて重合した架橋部分を有するものであっても良い。

上記結着剤(A)に混合して使用する重合体(B)は、スチレン及び/または α -メチルスチレンと、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートの4級塩とを共重合比(重量%)98:2~85:15、好ましくは97:3~87:13で、かつ、そのM_wが2000~10000の範囲となるように共重合させたものである。共重合体(B)において、スチレン及び/または α -メチルスチレンは、該重合体(B)を結着剤(A)中に良好に相溶させるための成分として好適で、スチレン及び/または α -メチルスチレンの使用量が98重量%より多くなると良好な相溶性が得られるが、トナー粒子として必要な帯電特性を得るために結着剤(A)に混合する量を多くしなければならず、定着性へ悪影響を及ぼし、また85重量%より少なくなると結着剤(A)との相溶性が悪化し、トナー粒子自体の耐湿性も悪化するので好ましくない。

また、上記共重合体(B)のうち、スチレン及び/または α -メチルスチレンの使用量の20重量%を越えない範囲で(メタ)アクリル酸アルキルエステル類を共重成分とすることは、結着剤(A)との相溶性を改良する上で有効であり、本発明の主旨に反するものではないが、透明性及び帯電特性値が低下する傾向があるので10重量%以内とするのが好ましい。

本発明において重合体(B)の共重成分として使用されるジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、4級塩としては、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジプロピルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチルをメチルクロライド、メチルプロマイド、エチルクロライド、ニチルプロマイド、プロピルクロライド、プロピルプロマイド、ブチルクロライド、ブチルプロマイドにて4級塩としたものである。

上記スチレンおよび/または α -メチルスチレ

ンと、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートを共重合させるに際して用いることのできる重合開始剤としては、アゾ系開始剤、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、2-フェニルアゾ(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等を、モノマー混合物に対し0.5~5重量%の範囲で用いるのが好ましい。

重合体(B)を得るための重合法としては、溶液重合、懸濁重合、塊状重合等いずれの方法を用いることも可能であり、特に限定するものではないが、得られる重合体(B)の重量平均分子量の制御が比較的容易であることから、メタノール、イソプロパノール、ブタノール等の低級アルコールを含む有機溶剤中で、モノマー混合物を共重合させる溶液重合法を採用するのが特に好ましい。

本発明における重合体(B)のMWが2000より小さくなると、耐環境性に劣り、高湿度環境下で帯電性の低下が大きく、また定着時にオフセ

ットが発生し易くなる。MWが10000より大きくなると結着剤(A)との相溶性が悪化し、均一な分散が得られないため、カブリ、感光体汚染が認められるようになる。本発明にとって重合体(B)の特に好ましいMWは、3000~8000である。

本発明において重合体(B)は、結着剤(A)100重量部中に2~10重量部の範囲で混合して用いられる。重合体(B)の使用量が2重量部より少ないと、必要とする帯電量が得られないと同時に、トナー粒子間に帯電量のバラツキが生じ定着画像が不鮮明となり、また、感光体汚れが激しくなる等の欠点が生じ易い。反対に10重量部より多くなると、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生、感光体汚れなどの欠点が生じるようになる。

本発明の電子写真用正帯電トナーは、上記結着剤(A)、重合体(B)、及び所望量の着色剤、その他添加剤(C)を混合し、常法に従って溶解混練、粉碎、分級の工程を経て製造することがで

きる。

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の各成分の共重合比ないし混合比は重量比で示した。

実施例-1

【結着剤(A)の製造】

スチレン/ n -ブチルメタクリレート=6/4からなるモノマー混合物を常法に従って共重合し、結着剤(A)とした。この結着剤(共重合体)のT_gは63℃であった。

【重合体(B)の製造】

攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を付した2ℓフラスコにメタノール300g、トルエン100g、スチレン570g、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩30g、アゾビスジメチルバレロニトリル10gを仕込み、攪拌、窒素導入下65℃で10時間重合し、得られた重合体をフラスコから取り出し、減圧乾燥後、ジェットミルにて粉碎し、MW=3

300の重合体(B)を製造した。

上記の結着剤(A)100部と重合体(B)5部をミキサーにて10分間混合後、ロールミルにて溶融混練し、ジェットミルで微粉砕後、粒子径5~25 μ の粒子を風力分級して無着色のトナー粒子を製造した。

上記で得た無着色のトナー粒子について、下記の方法で評価し、その結果を表-2に示した。

(1) 相溶性: トナー粒子をメルトインデクサーにて押出し、約5mm ϕ の円柱状に成形し、この成形体を側面から目視観察し、透明性によって相溶性を評価した。

(2) 帯電性: トナー粒子と球状酸化鉄粉を3:97の比率で混合し一定時間(10分、60分、180分)摩擦帯電(20℃×65%RH)させた後、東芝ケミカル社製ブローオフ粉体帯電測定装置を用いて帯電量(μ C/g)を測定した。

(3) 帯電量残存率: 上記(2)の180分間摩擦帯電後のトナー粒子(帯電量C₀とする)

を、35℃×85%RHの高湿度雰囲気下に14時間放置した後、前記同様に帯電量(μ C/g)を測定(この時の帯電量をC₁とする)し、次式によって帯電量残存率(%)を求めた。

$$\text{帯電量残存率(\%)} = \frac{C_1}{C_0} \times 100$$

実施例-2

実施例-1で得た結着剤(A)100部及び重合体(B)4部に三菱カーボン#40を5部配合し、実施例-1と同様にして粒子径5~25 μ のトナー粒子を得た。このトナー粒子の帯電量及び帯電量残存率の測定を実施例-1と同様に行った。また、このトナー粒子の電子写真特性を下記の方法で評価した。それらの評価結果を合わせて表-2に示した。

(4) 電子写真特性: 市販の正帯電トナー用複写機を用いて複写テストを行い、カブリ、感光体の汚れ、オフセットの状態を目視により観察した。

実施例-3

実施例-1の結着剤(A)100部、重合体(B)3部、カヤセット レッド130(日本化薬社製)0.1部を配合し、実施例-1と同様にして着色トナー粒子を製造し、実施例-1及び2と同様に評価し、その結果を表-2に示した。

また、このトナー粒子でOHP用透明ポリエステルシート上にコピー画像を形成し、OHPスクリーンに投影したところ、ニゴりのない鮮明な色調の赤色画像が再現出来た。

実施例-4

[重合体(B)の製造]

スチレン85部、ジエチルアミノエチルメタクリレートのn-ブチルプロマイド4級塩15部、重合開始剤1.5部を実施例-1同様に共重合して、MW=4700の重合体(B)を得た。この重合体(B)2部、実施例-1の結着剤(A)100部、カヤセエローAG(日本化薬社製)0.1部にて、実施例-1同様に着色トナー粒子を得、同様に評価し、その結果を表-2に示した。

実施例-5

実施例-1と同様の方法により、スチレン98部、ジエチルアミノエチルメタクリレートのn-ブチルクロライド4級塩2部、重合開始剤1.0部から、MW=8630の重合体(B)を製造した。この重合体(B)10部と上記結着剤(A)100部、カヤセットブルーN(日本化薬社製)0.08部にて青色トナー粒子を得、次いで評価し、その結果を表-2に示した。

実施例-6

実施例-1と同様の方法により、スチレン90部、ジメチルアミノエチルメタクリレートのメチルクロライド4級塩10部、重合開始剤1.5部から、MW=5000の重合体(B)を製造した。この重合体(B)7部と上記結着剤(A)100部、カヤセットブルーN 0.08部にて着色トナー粒子を得、次いで評価し、その結果を表-2に示した。

比較例1~6

スチレンとジメチルアミノエチルメタクリレ-

トのメチルクロライド4級塩及び重合開始剤を下記表-1に示した比率で配合し、実施例-1と同様にして種々の重合体(B)を製造し、次いでこの重合体(B)と上記の結着剤(A)及び着色剤(カヤセット、ブルーN O. 08部)を表-1の混合比率で混合し、それぞれの重合体(B)に対応する着色トナー粒子を製造した。得られたトナー粒子の上記同様の評価結果を表-2に示した。

(以下余白)

表-1

	重合体(B)			トナー粒子 結着剤(A)/重合体(B)
	スチレン	4級塩	重合開始剤	
比較例-1	98部	2部	1.7部	100部/15部
-2	95	5	1.6	100 / 1
-3	97	3	4.5	100 / 8
-4	97	3	0.5	100 / 8
-5	99	1	1.6	100 / 10
-6	80	20	1.0	100 / 5

比較例-7

上記結着剤(A)100部、臭化セチルトリメチルアンモニウム(無色の正電荷制御剤)1部、カヤセットブルーN O. 08部にて、実施例-1同様に着色トナー粒子を得、同様に評価し、その結果を表-2に示した。

(以下余白)

表 - 2

	帯電量($\mu\text{C}/\text{g}$)			帯電量残存率 (%)	電子写真特性			相溶性
	10分	60分	180分		カブリ	感光体汚れ	オフセット	
実施例-1	21.5	23.5	22.5	89.4	—	—	—	○
2	19.0	19.6	20.6	90.2	○	○	○	—
3	15.5	16.6	17.0	92.1	○	○	○	○
4	17.0	18.0	17.5	90.2	⊙	○	○	⊙
5	18.6	19.6	20.0	90.6	○	○	○	○
6	24.4	25.3	25.0	89.0	⊙	⊙	○	○
比較例-1	22.5	27.6	24.0	80.3	△	○	×	○
2	7.2	7.9	8.1	92.2	×	×	○	○
3	18.5	19.1	19.9	79.8	○	○	×	○
4	17.2	17.5	18.1	88.5	△	△	○	×
5	10.2	11.2	11.8	90.2	×	×	×	○
6	23.2	23.8	23.8	78.8	×	×	○	×
7	15.0	16.8	14.8	65.7	△	△	○	×

表中の記号説明

(電子写真特性) ○:非常に良い、 ⊙:良い、 △:悪い、 ×:非常に悪い

(相溶性) ○:無色透明で相溶、 ⊙:わずかに着色するが透明で相溶、 ×:白濁状態で非相溶

〔発明の効果〕

本発明によって提供される電子写真用正帯電トナーは、安定した帯電特性を有し、環境変化によっても帯電量の変化が小さく、優れた電子写真特性を有するものである。

また、結着剤と正電荷制御剤の混合においても無色ないし淡色透明状態の相溶性が得られ、カラートナー化した場合には、鮮明な色調の着色トナーが得られるなど、きわめて優れた効果を有するものである。

特許出願人 藤倉化成株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)